

Examiner's Log

AN 120:141516 HCA
TI **Copper alloys** for heat exchangers and alloy
preparations
IN Yamamura, Tai; Sugawara, Akira; Sato, Fumihiro; Kosaka, Michihiro
PA Dowa Mining Co, Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.
CODEN: JKXXAF

DT Patent
LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	---	-----	-----	-----
PI	JP 05311294	A2	19931122	JP 1992-142128	19920507
AB	Cu alloys contg. Zn 8-25, Ni 0.1-1.5, Sn 0.1-1.2, P 0.001-0.10, and B 0.001-0.06% with Ni + Sn = 0.4-2.5% and Ni:P wt. ratio = 5-50 are recrystd., finish annealed, cold rolled at 1-15% draft, and low-temp. annealed for 5-600 s at 100-400.degree.. The alloys have high strength, workability, and resistance to stress corrosion cracking.				

no 141516

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-311294

(43)公開日 平成5年(1993)11月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 9/04				
C 2 2 F 1/08		K		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平4-142128	(71)出願人	000224798 同和鉱業株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号
(22)出願日	平成4年(1992)5月7日	(72)発明者	山村 タイ 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同 和鉱業株式会社内
		(72)発明者	菅原 章 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同 和鉱業株式会社内
		(72)発明者	佐藤 文洋 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同 和鉱業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 丸岡 政彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱交換器用銅基合金およびその製造法

(57)【要約】

【目的】 自動車等の軽量化と、それに伴う部品材質の高信頼化という近時の業界要請に応え得る熱交換器用銅基合金およびその製造方法の提供。

【構成】 重量%において、Zn:14.8%、Ni:0.75%、Sn:0.84%、P:0.05%、B:0.005%、NiとSnとの合計が1.59%、Ni/Pの重量百分率の比率が15.0、残部がCuおよび不可避免的不純物からなる結晶粒度0.025mmの銅基合金は、引張強さ36.4kgf/mm²、伸び39.5%、エリクセン値14.0mmの諸特性を示し、アンモニア蒸気中および劣化L.L.C.中における耐応力腐食割れ性が良好であり、熱交換器の構成材料として好適である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%において、Zn：8～25%、Ni：0.1～1.5%、Sn：0.1～1.2%、P：0.001～0.10%、B：0.001～0.06%であり、かつ上記Niの重量%とSnの重量%との合計が0.4～2.5重量%、およびNi/Pの重量百分率の比率が5～50の範囲であり、残部がCuおよび不可避の不純物からなる熱交換器用銅基合金。

【請求項2】 結晶粒度が0.005～0.030mmである請求項1記載の熱交換器用銅基合金。

【請求項3】 引張強さが35kgf/mm²以上およびエリクセン値が10mm以上である請求項1および2記載の熱交換器用銅基合金。

【請求項4】 重量%において、Zn：8～25%、Ni：0.1～1.5%、Sn：0.1～1.2%、P：0.001～0.10%、B：0.001～0.06%であり、かつ上記Niの重量%とSnの重量%との合計が0.4～2.5重量%、およびNi/Pの重量百分率の比率が5～50の範囲であり、残部がCuおよび不可避の不純物からなる合金材料を再結晶化し、この再結晶の最終焼鈍後、1～15%の板厚減少率で冷間圧延し、100～400℃の温度で5～600秒間低温焼鈍を行うことを特徴とする熱交換器用銅基合金の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車用ラジエータなど各種工業用や家庭用の熱交換器の構成材料として用いられる好適かつ信頼性に富む熱交換器用銅基合金およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、銅基合金は自動車用ラジエータあるいは各種工業用または家庭用熱交換器などに用いられてきた。自動車用ラジエータの場合、これを構成するタンク、プレート、チューブおよびフィン用材として主に用いられており、特にタンク、プレートおよびチューブについては、黄銅1種または黄銅2種といった強度と成形加工性に優れた軟質銅基合金が用いられていた。

【0003】近年、自動車の軽量化および材質の高信頼化が強く望まれるようになり、自動車の個々の部品についての軽量化および高信頼化が図られるようになった。しかしながら、上記自動車用ラジエータに用いられている黄銅1種または黄銅2種といった黄銅材は、脱亜鉛腐食を起こしたり、応力腐食割れを起こしたりすることがあるため、信頼性の面で問題があった。また軽量化に対しては、必要とする成形加工性を満足した上で、さらに強度向上が強く求められてきた。

【0004】黄銅材を部材として用いた自動車用ラジエータに起こる脱亜鉛腐食や応力腐食割れは、次に挙げる事由によるものと考えられる。通常、ラジエータは空気

2

により強制的に冷却するところから、空気中のSO₂、NO_xおよびCl₂ガスなどにより腐食が生じる。また、エンジンルーム内への融雪材(NaCl等)の追入や水分の追入により、腐食しやすい環境がつけられている。さらに、ラジエータ内部には冷却媒体が還流しており、長期間にわたって使用していると、腐食生成物や汚れが発生し、これらの発生および蓄積によって生じる通気差電池や、還流している液体による衝撃腐食などによって脱亜鉛腐食、粒界腐食または孔食等が内側から生じることなどからラジエータの寿命を低下させていた。

【0005】また、上記ラジエータ内におけるロングライフクーラント液(L.L.C.)は、液中に含まれている防錆剤濃度の低下や、溶出した金属イオンによる腐食のため、交換頻度を高くする必要があった。さらにまた、ラジエータ各部は、成形加工による残留応力や、組立時におけるかしめ等の応力が、腐食環境とあいまって応力腐食割れを生じてしまい、液漏れ等の重大な欠陥を引き起こすことがあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述従来の技術の問題点を解決し、耐応力腐食割れ性などの耐食性に優れ、かつ、強度、耐力、成形加工性および半田付け性に優れた安価な熱交換器用銅基合金およびその製造方法を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するため鋭意研究したところ、従来の黄銅材に含まれるZn成分を規制すると共に、Ni、SnおよびPを規制した割合で適量添加し、さらにBを適量添加することにより、黄銅の耐食性、特に耐応力腐食割れ性を大幅に改善し、併せて強度や耐力、成形加工性などの特性を向上させ得ることを見出し、本発明を達成することができた。

【0008】すなわち、本発明は第一に、重量%において、Zn：8～25%、Ni：0.1～1.5%、Sn：0.1～1.2%、P：0.001～0.10%、B：0.001～0.06%であり、かつ上記Niの重量%とSnの重量%との合計が0.4～2.5重量%、およびNi/Pの重量百分率の比率が5～50の範囲であり、残部がCuおよび不可避の不純物からなる熱交換器用銅基合金を提供するものである。

【0009】また、上記熱交換器用銅基合金は、結晶粒度が0.005～0.030mmの合金として得ることが可能であり、この条件が満たされるときは熱交換器用銅基合金としてさらに好ましいものとなる。また、引張強さが35kgf/mm²以上の合金として得ることが可能である。さらにまた、エリクセン値が10mm以上の合金として得ることが可能である。

【0010】本発明は第二に、重量%において、Zn：8～25%、Ni：0.1～1.5%、Sn：0.1～1.2%、P：0.001～0.10%、B：0.001～0.06%であり、かつ

上記Niの重量%とSnの重量%との合計が0.4~2.5重量%、およびNi/Pの重量百分率の比率が5~50の範囲であり、残部がCuおよび不可避免の不純物からなる合金材料を再結晶化し、この再結晶の最終焼鈍後、1~15%の板厚減少率で冷間圧延し、100~400℃の温度で5~600秒間低温焼鈍を行うことを特徴とする熱交換器用銅基合金の製造法を提供するものである。

【0011】

【作用】本発明の合金成分の限定理由および作用を以下に説明する。

【0012】Znは、強度、成形加工性および半田付け部の耐熱密着性を向上させる効果を有しており、これらの効果は、重量%においてZn含有量が8%未満では充分でなく、25%を超えるとNi、Sn、P存在下であっても脱亜鉛腐食や応力腐食割れを起こしやすくなってしまう。(また、Ni、Sn、Pの存在下でZn含有量が25%を超えると熱間圧延時にサイド割れを生じやすくなる。)そのため、本発明におけるZnの含有量は8~25重量%の範囲とした。

【0013】Niは、強度、耐力、耐熱性および耐応力腐食割れ性を向上させる効果を有しており、これらの効果は、重量%においてNi含有量が0.1%未満では充分でなく、1.5%を超えると加工性が悪くなってしまう。そのため、本発明におけるNiの含有量は0.1~1.5重量%の範囲とした。

【0014】Snは、強度、耐脱亜鉛腐食性および耐応力腐食割れ性を向上させる効果を有しており、これらの効果は、重量%においてSn含有量が0.1%未満では充分でなく、1.2%を超えると熱間加工性が悪化してしまう。そのため、本発明におけるSnの含有量は0.1~1.2重量%の範囲とした。

【0015】また、上記NiとSnとの共添により、劣化したL.L.C. (実際に自動車に使用して劣化したL.L.C.を回収したもので、防錆剤が減少していると共に、溶出金属の量が顕著である)中での耐応力腐食割れ性を向上させる効果を示すようになるが、この効果は、重量%においてNiとSnとの合計量が0.4%未満では充分でなく、2.5%を超えると熱間および冷間加工性が悪くなってしまう。そのため、本発明においてはNiの含有量とSnの含有量との合計を0.4~2.5重量%の範囲とした。

【0016】Pは、溶解鋳造性、耐脱亜鉛腐食性および耐力を向上させる効果を有しており、これらの効果は、重量%においてP含有量が0.001%未満では充分でなく、0.10%を超えると応力腐食割れを起こしやすくなり、また、熱間加工性も低下する。そのため、本発明におけるPの含有量は0.001~0.10重量%の範囲とした。

【0017】また、上記NiとPとの共添により、Ni-P系化合物が形成され、強度、耐力、耐熱性および耐応力腐食割れ性が向上する他、再結晶化時における結晶

粒の微細化に寄与するようになるが、これらの効果を最も有効に引き出すことができるNi/Pの重量百分率の比率は5~50の範囲であることが確認されている。

【0018】Ni、SnおよびP含有量とZn含有量との間には密接な関係があり、Zn含有量が低下すると、脱亜鉛腐食や応力腐食割れの感受性は低下するが、強度不足になるためNi、SnおよびP含有量を多くしなければならない。しかしながら、Ni、SnおよびP含有量を多くすると、鋳造時の湯流れ性の低下、熱間および冷間加工時の変形抵抗の増大や変形能の低下、または熱処理時の被膜形成等が起こるため、製造上不利となってしまう。したがって、Ni、SnおよびP量が最も少なく(Ni: 0.1~1.5重量%、Sn: 0.1~1.2重量%およびP: 0.001~0.10重量%、かつNiとSnとの重量%の合計が0.4~2.5重量%、およびNiの重量%に対するPの重量%の比率が5~50の範囲)、かつ特性を満足するZn量(8~25重量%)が最適含有量なのである。

【0019】Bは、少量添加することにより、溶湯の脱酸効果、再結晶時の結晶粒微細化に寄与するだけでなく、劣化し、L.L.C.中における耐応力腐食割れ性を大きく向上させる効果を有しており、この効果は、重量%において0.001%未満では充分でなく、0.06%を超えると熱間および冷間加工性が低下し、かつ経済的に不利となる。そのため、本発明におけるBの含有量は0.001~0.06重量%の範囲とした。

【0020】結晶粒度は、細かい程強度および耐応力腐食割れ性が向上するが、逆に深絞り、張出し成形加工性が低下してしまうため0.005mm以上が望ましい。しかしながら、結晶粒度が0.030mmを超えると強度および耐応力腐食割れ性が著しく低下し、成形加工後の肌荒れが起こりやすくなってしまう。そのため、本発明における結晶粒度は0.005~0.030mmの範囲とした。

【0021】ラジエータのタンク、プレート、フィンの薄肉化に対応するためには、引張強さ35kgf/mm²以上、エリクセン値10mm以上であることが必要であり、近時の軽量化の要求に対しては、引張強さ36kgf/mm²以上、エリクセン値11mm以上であることが好ましい。また、ラジエータの軽量化を達成するためには、強度と成形加工性が共に良くなるようにする必要がある。なお、前述した耐食性の向上は、薄肉化を可能とするものである。

【0022】上述のような成分組成に調整した本発明の銅基合金は、Ni-P化合物の形成、固溶Niおよび固溶Snの効果によって結晶粒界におけるZnおよび不純物の偏析を抑制することにより、耐応力腐食割れ性の大幅な向上を図っている。そのため、近時のラジエータのタンク、プレート、フィンに要求される諸特性を具備した材料とすることができる。また、上記諸特性は、鋳片から熱間圧延工程と冷間圧延工程を経て所望の板厚にまで加工する際の製造条件を適切にコントロールすること

により、有利に発現させることができる。以下に本発明の銅基合金の製造法の詳細を説明する。

【0023】まず、重量%において、Zn: 8~25%、Ni: 0.1~1.5%、Sn: 0.1~1.2%、P: 0.001~0.10%、B: 0.001~0.06%であり、かつ上記Niの重量%とSnの重量%との合計が0.4~2.5重量%、およびNi/Pの重量百分率の比率が5~50の範囲であり、残部がCuおよび不可避的不純物からなる合金材料を、溶解鑄造して鑄片（鑄塊）を作製する。なお、この溶解鑄造は不活性ガス雰囲気中で行うことが望ましい。

次いで、この鑄片を熱間圧延して熱圧板を作製し、脱スケールを行う。

【0024】次に、冷間圧延によって所要の板厚減少を行った後、中間焼鈍を行い再結晶を得る。なお、この中間焼鈍における焼鈍温度は、400℃未満の温度では十分な焼鈍が行われず、最終特性における耐応力腐食割れ性が低くなってしまい、650℃を超える温度では短時間で結晶粒径が粗大化し、最終焼鈍後の特性が劣化してしまうため、400~650℃が好ましい。また、該温度範囲での焼鈍時間は、10分未満では十分に歪みを取り除くことが難しいことから後の冷間圧延工程が困難になり、600分を超えると結晶粒が粗大化する上、経済性を悪化させるため、10~600分間の範囲が好ましい。

【0025】中間焼鈍後、得られた再結晶物を、20~70%の板厚減少率で最終板厚まで冷間圧延を行う。これは、板厚減少率が20%未満では加工によって付与される残留内部応力が小さすぎて、後の再結晶の最終焼鈍工程後の最終特性における強度および硬度が十分に向上しなくなり、70%を超えると圧延の集合組織の発達により、機械的性質に方向性（異方性）を有してしまい、これによって成形性を低下させると共に残留内部応力が大きくなるため、後の再結晶の最終焼鈍工程において充分な処理を行うことができず、耐応力腐食割れ性を低下させてしまうためである。

【0026】次いで、冷間圧延後の再結晶を、400~700℃の温度で1~300分間焼鈍を行う。上記焼鈍温度は、400℃未満では十分な焼鈍を行うことができず、特性、耐応力腐食割れ性および成形性が低下し、700℃を超える温度では、所望の結晶粒径が得られず（結晶粒径が大きくなる）、強度、耐力、硬度および耐応力腐食割れ性が低下してしまうため、400~700℃の範囲が好ましい。また、この温度範囲における焼鈍時間は、1分未満では十分な焼鈍を行うことができず、前工程である冷間圧延工程において生じた内部応力をかなり残留した状態となり、成形加工性、耐応力腐食割れ性が低下してしまい、300分を超えるような長時間では経済性を損なっ

てしまうため、1~300分の範囲が好ましい。

【0027】次に、上記再結晶焼鈍後に得られた合金の薄板を、さらに1~15%、より好ましくは3~10%の板厚減少率で冷間圧延し、その後100~400℃の温度で5~600秒間低温焼鈍を行う。これは、強度、耐応力腐食割れ性およびかしめ性（耐力）を向上させるために行われるものであって、特にかしめ性は、ある形状の成形に対する材料の適応能力の比較概念の一つであり、耐力値に大きく依存する特性である。そのため、冷間圧延における板厚減少率は、1%未満では板厚の制御が困難である上、特性の向上が期待できず、15%を超えると残留内部応力が大きくなり、その後の低温焼鈍を行っても特性は向上せず、逆に耐応力腐食割れ性を低下させてしまうため、1~15%の範囲とした。

【0028】一方、低温焼鈍における焼鈍温度は、100℃未満では充分な回復が行われず、上記冷間圧延で生じた内部応力がかなり残留し、耐応力腐食割れ性および成形加工性が低下してしまい、400℃を超えると強度、耐力および硬度が低下してしまうため、100~400℃の範囲とした。また、該焼鈍温度における焼鈍時間は、5秒未満では充分な低温焼鈍の効果が現れず、600秒を超えると強度、耐力および硬度が低下する上、経済的な面からも好ましくないため、5~600秒の範囲とした。

【0029】以上詳述したような加工および熱処理、特に最終の再結晶焼鈍後の冷間圧延および低温焼鈍を行うことにより、Ni-P系化合物が結晶粒界および結晶粒内に均一かつ微細に分散した組織を有する銅基合金の薄板が得られるようになる。また、この銅基合金は、強度、かしめ性（耐力）、深絞り性（エリクセン値）、耐応力腐食割れ性に優れているため、自動車用ラジエータ（軽量化や高信頼化などが可能である）をはじめ、各種工業用または家庭用の熱交換器の構成材料として極めて好適なものである。また、電気、電子部品用材料としても十分使用可能である。

【0030】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。しかし本発明の範囲は、以下の実施例により制限されるものではない。

【0031】

【実施例】表1にその化学成分値（重量%）を示す合金材料（試料 No. 1~19: No. 1~6は本発明の合金の材料、No. 7~17は比較合金の材料、No. 18~19は従来の合金の材料）を高周波溶解炉を用いて溶製し、40mm×40mm×140mmの鑄塊に鑄造した。なお、上記溶製は、溶解鑄造雰囲気完全に不活性ガスでシールドして行った。

【0032】

【表1】

試料 No	銅基合金の化学成分値 (wt%)					N1/P 比	引 張 強 さ (kgf/mm ²)	伸 び (%)	エ リ ク セ ン 値 (mm)	ア ン ニ ア 割 れ 発 生 時 間 (hr)	劣 化 L. L. C. 中 での 割 れ 発 生 状 態		備 考
	Zn	Ni	Sn	P	B	Ni+ Sn					300hr	800hr	
1	10.2	1.14	1.00	0.04	0.006	2.14	28.5	37.7	38.1	72	○	○	結晶粒径0.025mm
2	13.5	1.01	1.12	0.05	0.014	2.13	20.2	37.4	37.2	72	○	○	結晶粒径0.025mm
3	14.8	0.75	0.84	0.05	0.005	1.59	15.0	36.4	39.5	72	○	○	結晶粒径0.025mm
4	16.2	1.01	0.81	0.05	0.004	1.82	20.2	37.0	38.4	72	○	○	結晶粒径0.025mm
5	17.2	0.90	0.82	0.04	0.035	1.72	22.5	37.4	37.7	72	○	○	結晶粒径0.025mm
6	20.1	0.88	0.80	0.04	0.007	1.68	22.0	38.1	37.2	72	○	○	結晶粒径0.025mm
7	3.4	1.01	0.88	0.04	0.034	1.89	25.3	33.4	31.0	72以上	○	○	結晶粒径0.025mm
8	27.2	0.93	0.91	0.04	0.004	1.84	23.3	—	—	—	—	—	熱間圧延時に割れ発生
9	19.0	0.98	0.98	0.04	—	1.96	24.5	33.9	36.4	36	○	△	結晶粒径0.025mm
10	18.6	0.90	0.96	0.04	<0.001	1.86	22.5	32.1	38.4	36	○	△	結晶粒径0.025mm
11	18.9	0.81	0.91	0.03	0.121	1.72	27.0	—	—	—	—	—	熱間圧延時に割れ発生
12	15.4	1.03	—	0.05	0.025	1.03	20.6	34.0	30.2	24	○	△	結晶粒径0.025mm
13	16.4	—	1.01	0.04	0.014	1.01	—	33.2	32.4	24	○	△	結晶粒径0.025mm
14	15.5	0.21	0.15	0.05	0.013	0.36	4.2	30.4	32.8	24	○	△	結晶粒径0.025mm
15	16.8	1.40	1.12	0.04	0.023	2.52	35.5	—	—	—	—	—	熱間圧延時に割れ発生
16	17.9	1.38	0.70	0.02	0.033	2.08	69.0	32.7	37.5	24	○	△	結晶粒径0.025mm
17	15.3	0.94	0.89	0.05	0.021	1.83	18.8	34.7	32.2	24	○	△	結晶粒径0.060mm
18	14.5	—	—	—	0.022	—	—	30.8	38.2	24以下	△	×	結晶粒径0.025mm
19	20.3	—	—	—	0.003	—	—	33.2	47.5	10以下	△	×	結晶粒径0.025mm

次いで、各鋳塊を面削した後40mm×40mm×15mmの大きさに切断し、この鋳片を810℃で熱間圧延して厚さ5mmの熱延板を得、得られた熱延板を1.5mmまで冷延し、500～550℃の温度で焼鈍した。焼鈍後、これを水で急冷し、さらに酸洗した後厚さ0.55mmまで冷延し、400～60*50

*0℃の温度で結晶粒径が0.025mmになるように焼鈍した。但し、No.17の試料は650℃で焼鈍し、結晶粒径を0.060mmとした。なお、結晶粒度はJIS H 0501を参考に求めた。

【0033】次に、これらの試料を0.51mmまで冷間圧延

し(加工率7.3%)、100~400℃で100~600秒間低温焼鈍を行った(No.17の試料は、0.060mmの結晶粒径、それ以外の試料の結晶粒径は0.025mmとなるようにした)。低温焼鈍後、得られた板材を酸洗し、バフ研磨して表面粗さを R_{\max} 1.5 μ m以下に調整した。なお、ここで得られた各試料の引張強さ、伸び、エリクセン値および耐応力腐食割れ性を調べ、その結果を表1に併記した。

【0034】引張強さ、伸びおよびエリクセン値の測定は、それぞれJIS Z 2241、およびJIS Z 2247(A法)に従って行った。耐応力腐食割れ性については、市販のアンモニア水(25~28%)を純水で薄め、約13%とした液をデシケータ底部に入れ、次いで中央部の応力が10kgf/mm²になるようにアーチ状に曲げた試験片をその保持具と共にデシケータ内に置き、常温下で保持し、各所定時間経過毎に、これらの試験片をデシケータ内より取り出し、充分に水洗を行った後、実体顕微鏡で試験片表面を40倍に拡大して観察し、割れ発生時間を測定した。

【0035】また、耐応力腐食割れ性の評価として、実際に自動車に使用して回収した劣化し、L、C、(ロングライフクーラント液)の中にアーチ状に曲げた試験片を浸漬し、70~90℃に保持して300時間経過後および800時間経過後に、これらの試験片を取り出し、充分に水洗を行った後、実体顕微鏡で試験片表面を40倍に拡大して割れ発生の有無を検査し、その結果を表1に併記した。なお、表1における丸印は、表面変色のみで割れが発生していなかったもの、三角印は、割れは発生していないが腐食が顕著であったもの、バツ印は、割れが発生していたものを示す。

【0036】上記劣化し、L、C、を用いた耐応力腐食割れ性の評価方法は、自動車用ラジエータの構成材料としての特性を判断する上で極めて信頼性の高い有効な方法である。

【0037】表1の結果より、以下のことが判明した。本発明の好ましい態様である試料No.1~No.6の合金は、引張強さ、伸び、エリクセン値、加工性および半田付け性に優れ、かつ耐応力腐食割れ性が良好であり(L、C、と接触する内部環境に対する耐応力腐食割れ性も良好)、しかも高価な金属の多量使用がなく安価である。そのため、自動車用ラジエータをはじめ、あらゆる熱交換器の構成材料として非常に優れた合金であることが分る。

【0038】これに対し、Znが本発明で規定する量より

り少ない試料No.7の試料は、強度が低い上、高価なCu含有量が多く原料費が高騰してしまうため、工業材料として不適当であることが分かる。逆に、Ni、Sn、P、Bは本発明で規定する量であるが、Znが本発明で規定する量よりも多い試料No.8の試料は、熱間圧延の途中で割れが発生してしまい製造することができなかった。

【0039】Bを含まない試料No.9の試料、およびBが本発明で規定する量よりも少ない試料No.10の試料は、強度が低く耐応力腐食割れ性に劣っている。また、Bが本発明で規定する量よりも多い試料No.11の試料は、熱間圧延の途中で割れが発生した。さらに、Snを含まない試料No.12の試料は、強度、伸びおよび耐応力腐食割れ性が低く、Niを含まない試料No.13の試料もまた強度、伸びおよび耐応力腐食割れ性の面で劣っていることが分かる。一方、Zn、Ni、Sn、PおよびBの各成分が本発明で規定する量であるが、Ni+Sn量が少なく、Niの重量%に対するPの重量%の比率が本発明で規定する値より小さい試料No.14の試料は、強度、伸びおよび耐応力腐食割れ性が低いことが分かる。また、Ni+Sn量が本発明で規定する量よりも多い試料No.15の試料は、熱間圧延の途中で割れが発生してしまい、製造することができなかった。

【0040】Niの重量%に対するPの重量%の比率が本発明で規定する値より高い試料No.16の試料は、強度が低く、耐応力腐食割れ性に劣っている。また、Zn、Ni、Sn、P、Bの各成分およびNi+Sn量、Ni/P比がそれぞれ本発明で規定する量であっても、結晶粒径が大きい試料No.17の試料は、強度、伸び、耐応力腐食割れ性に劣っている。また、Ni、SnおよびPを含まない従来の黄銅材にBを添加した試料No.18および19の試料は、強度の面でも、耐応力腐食割れ性の面でも劣っており、Bの添加だけでは耐応力腐食割れ性の向上を図ることが難しく、本発明で規定するNi、Sn、Pの共添が必要不可欠であることが分かる。

【0041】

【発明の効果】上述のように本発明に係る銅基合金は、熱交換器、特に自動車用ラジエータの構成材料として強度、成形加工性および耐応力腐食割れ性(L、C、と接触する内環境に対する耐応力腐食割れ性を含む)に優れた特性を有するものであり、近時各分野で所望される熱交換器の軽量化、高信頼化、低コスト化に対して十分に対応できるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 小坂 満弘

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同
和鉱業株式会社内

DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

["WWW.DERWENT.CO.UK"](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)
["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)【発行国】 日本国特許庁 (JP)	(19)[ISSUING COUNTRY] Japanese Patent Office (JP)
(12)【公報種別】 公開特許公報 (A)	Laid-open (kokai) patent application number (A)
(11)【公開番号】 特開平 5 - 3 1 1 2 9 4	(11)[UNEXAMINED PATENT NUMBER] Unexamined Japanese Patent 5-311294
(43)【公開日】 平成 5 年 (1 9 9 3) 1 1 月 2 2 日	(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION] November 22nd, Heisei 5 (1993)
(54)【発明の名称】 熱交換器用銅基合金およびその 製造法	(54)[TITLE] The copper-based alloy for heat exchangers, and its manufacturing method
(51)【国際特許分類第 5 版】 C22C 9/04 C22F 1/08 K	(51)[IPC] C22C 9/04 C22F 1/08 K
【審査請求】 未請求	[EXAMINATION REQUEST] UNREQUESTED
【請求項の数】 4	[NUMBER OF CLAIMS] Four
【全頁数】 6	[NUMBER OF PAGES] Six
(21)【出願番号】 特願平 4 - 1 4 2 1 2 8	(21)[APPLICATION NUMBER] Japanese Patent Application No. 4-142128
(22)【出願日】 平成 4 年 (1 9 9 2) 5 月 7 日	(22)[DATE OF FILING] May 7th, Heisei 4 (1992)
(71)【出願人】	(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]
【識別番号】 0 0 0 2 2 4 7 9 8	[ID CODE] 000224798

【氏名又は名称】
同和鉱業株式会社

Dowa Mining Co., Ltd. K.K.

【住所又は居所】
東京都千代田区丸の内1丁目8
番2号

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】
山村 タイ

Tai Yamamura

【住所又は居所】
東京都千代田区丸の内1丁目8
番2号 同和鉱業株式会社内

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 菅原 章

Akira Sugawara

【住所又は居所】
東京都千代田区丸の内1丁目8
番2号 同和鉱業株式会社内

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 佐藤 文洋

Fumihito Sato

【住所又は居所】
東京都千代田区丸の内1丁目8
番2号 同和鉱業株式会社内

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 小坂 満弘

Mitsuhiro Kosaka

【住所又は居所】
東京都千代田区丸の内1丁目8
番2号 同和鉱業株式会社内

[ADDRESS]

(74) 【代理人】

(74) [PATENT AGENT]

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]

【氏名又は名称】 丸岡 政彦 Masahiko Maruoka

(57) 【要約】

(57) [SUMMARY]

【目的】

自動車等の軽量化と、それに伴う部品材質の高信頼化という近時の業界要請に応え得る熱交換器用銅基合金およびその製造方法の提供。

[OBJECT]

To provide a copper-based alloy for heat exchangers which can respond to weight reduction of a motor vehicle, and a recent industry demand for the reliability on the component material accompanied by it, and its manufacturing method.

【構成】

重量%において、Zn:14.8%、Ni:0.75%、Sn:0.84%、P:0.05%、B:0.005%、NiとSnとの合計が1.59%、Ni/Pの重量百分率の比率が15.0、残部がCuおよび不可避的不純物からなる結晶粒度0.025mmの銅基合金は、引張強さ36.4kgf/mm²、伸び39.5%、エリクセン値14.0mmの諸特性を示し、アンモニア蒸気中および劣化L.L.C.中における耐応力腐食割れ性が良好であり、熱交換器の構成材料として好適である。

[SUMMARY OF THE INVENTION]

The copper-based alloy with a crystal grain size of 0.025 mm which consists, by weight%, of Zn:14.8%, Ni:0.75%, Sn:0.84%, P:0.05%, B:0.005%, the total of Ni and Sn is 1.59%, the ratio of the weight percent of Ni/P is 15.0, and the balance which consists of Cu and irreversible impurities, shows the various characteristics of tensile strength 36.4kgf/mm², 39.5% of elongation, and the Ericksen value of 14.0 mm. The stress corrosion cracking resistance in the ammonia vapour and degraded L.L.C. is favourable.

It is suitable as a construction material of a heat exchanger.

【特許請求の範囲】

[CLAIMS]

【請求項1】

重量%において、Zn:8~25%、Ni:0.1~1.5%、Sn:0.1~1.2%、P:0.001

[CLAIM 1]

By weight%, Zn: 8-25%, Ni: 0.1-1.5%, Sn: 0.1 - 1.2%, P: 0.001-0.10%, B: 0.001-0.06%, and the total of weight% of above Ni and

～0.10%、B : 0.001～0.06% であり、かつ上記Niの重量%とSnの重量%との合計が 0.4～2.5重量%、およびNi/Pの重量百分率の比率が 5～50の範囲であり、残部がCuおよび不可避的不純物からなる熱交換器用銅基合金。

【請求項 2】

結晶粒度が 0.005～0.030mmである請求項1記載の熱交換器用銅基合金。

【請求項 3】

引張強さが 35kgf/mm²以上およびエリクセン値が10mm以上である請求項1および2記載の熱交換器用銅基合金。

【請求項 4】

重量%において、Zn : 8～25%、Ni : 0.1～1.5 %、Sn : 0.1～1.2%、P : 0.001～0.10%、B : 0.001～0.06% であり、かつ上記Niの重量%とSnの重量%との合計が 0.4～2.5重量%、およびNi/Pの重量百分率の比率が 5～50の範囲であり、残部がCuおよび不可避的不純物からなる合金材料を再結晶化し、この再結晶の最終焼鈍後、1～15%の板厚減少率で冷間圧延し、100～400℃の温度で 5～600 秒間低温焼鈍を行うことを特徴とする熱交換器用銅基合金の製造法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

weight% of Sn is 0.4-2.5 weight%. And, the ranges of the ratio of the weight percent of Ni/P are 5-50.

The remainder consists of Cu and irreversible impurities. The copper-based alloy for heat exchangers characterized by above.

[CLAIM 2]

The copper-based alloy for heat exchangers of Claim 1 whose crystal grain size is 0.005-0.030 mm.

[CLAIM 3]

The copper-based alloy for heat exchangers of Claims 1 and 2 whose tensile strength is 35kgf/mm² or more, Ericksen values is more than, 10.

[CLAIM 4]

A manufacturing method of the copper-based alloy for heat exchangers, in which by weight%, It is Zn: 8-25%, Ni: 0.1-1.5 %, Sn: 0.1 - 1.2%, P: 0.001-0.10%, B: 0.001-0.06%.

And the total of weight% of above Ni and weight% of Sn is 0.4-2.5 weight%. And, the ranges of the ratio of the weight percent of Ni/P are 5-50.

The recrystallization of the alloy material which the remainder consists from Cu and irreversible impurities is carried out. It cold-rolls by 1-15% of the thickness percentage reduction after the last anneal of this recrystallization.

The low annealing for 5-600 seconds is performed at 100-400 degree C temperature.

[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]**[0001]**

【産業上の利用分野】

本発明は、自動車用ラジエータなど各種工業用や家庭用の熱交換器の構成材料として用いられる好適かつ信頼性に富む熱交換器用銅基合金およびその製造法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

従来より、銅基合金は自動車用ラジエータあるいは各種工業用または家庭用熱交換器などに用いられてきた。自動車用ラジエータの場合、これを構成するタンク、プレート、チューブおよびフィン用材として主に用いられており、特にタンク、プレートおよびチューブについては、黄銅1種または黄銅2種といった強度と成形加工性に優れる軟質な銅基合金が用いられていた。

【0003】

近年、自動車の軽量化および材質の高信頼化が強く望まれるようになり、自動車の個々の部品についての軽量化および高信頼化が図られるようになった。しかしながら、上記自動車用ラジエータに用いられている黄銅1種または黄銅2種といった黄銅材は、脱亜鉛腐食を起こしたり、応力腐食割れを起こしたりすることがあるため、信頼性の面で問題があった。また軽量化に対しては、必要とする成形加工性

[INDUSTRIAL APPLICATION]

This invention relates to the copper-based alloy for heat exchangers which is used as a construction material of the object for various industry and heat exchangers for home use, such as the radiator for motor vehicles, and which is rich in suitable and reliability, and its manufacturing method.

[0002]**[PRIOR ART]**

Conventionally, the copper-based alloy has been used for the radiator for motor vehicles, the object for various industry, or the domestic heat exchanger.

In the case of the radiator for motor vehicles, it is mainly used as the tank, the plate, the tube and the fin material which compose this. In particular about the tank, the plate, and the tube, the soft copper-based alloy which is excellent in strength and the forming process property said brass 1 type or brass 2 type was used.

[0003]

In recent years, the weight reduction of a motor vehicle and the reliability increase of a material came to be desired strongly. And, the weight reduction and the reliability increase about each component of a motor vehicle came to be attained.

However, a brass material said brass 1 type or brass 2 type used for the radiator for above motor vehicles generates a dezincification.

Moreover, since the stress corrosion cracking may be generated, there was a problem in the viewpoint of reliability.

Moreover, after satisfying forming process property to need, to weight reduction, it has been further required for the improvement in

を満足した上で、さらに強度向上が強く求められてきた。 strength strongly.

【0004】

黄銅材を部材として用いた自動車用ラジエータに起こる脱亜鉛腐食や応力腐食割れは、次に挙げる事由によるものと考えられる。通常、ラジエータは空気により強制的に冷却するところから、空気中の SO_2 、 NO_x および Cl_2 ガスなどにより腐食が生じる。また、エンジンルーム内への融雪材(NaCl 等)の追入や水分の追入により、腐食しやすい環境がつくられている。さらに、ラジエータ内部には冷却媒体が還流しており、長期間にわたって使用していると、腐食生成物や汚れが発生し、これらの発生および蓄積によって生じる通気差電池や、還流している液体による衝撃腐食などによって脱亜鉛腐食、粒界腐食または孔食等が内側から生じることなどからラジエータの寿命を低下させていた。

【0005】

また、上記ラジエータ内におけるロングライフクーラント液(L. L. C.)は、液中に含まれている防錆剤濃度の低下や、溶出した金属イオンによる腐食のため、交換頻度を高くする必要があった。さらにまた、ラジエータ各部は、成形加工による残留応力や、組立時におけるかしめ等の応力が、腐食環境とあいまって応力腐食割れを生じてしまい、液漏れ等の重大な欠陥を引き起こすことがあった。

[0004]

It is considered that the dezincification and the stress corrosion cracking which occur to the radiator for motor vehicles using the brass material as a member are based on the next reason.

Since a radiator is usually cooled forcedly with air, corrosion arises by SO_2 , NO_x , Cl_2 gas, etc. in air.

Moreover, the environment which is easy to corrode is built by addition of the de-icing material (NaCl etc) into an engine room, and addition of water content.

Furthermore, a cooling medium is refluxing inside a radiator.

When using it for a long period of time, a corrosion product and stain occur.

Since a dezincification, an intergranular corrosion, or pitting corrosion arises from an inner side by the aeration cell produced by these occurrence and accumulation, the impingement attack by the liquid currently refluxed, etc., the life span of a radiator was made to reduce.

[0005]

Moreover, the long life coolant liquid (L. L. C.) in an above radiator needed to make exchange frequency high for a reduction of the rust preventive agent concentration contained in the liquid, and the corrosion by the metal ion which eluted.

Furthermore about each part of a radiator, stress, such as the residual stress by the forming process and the caulking at the time of an assembly, produces the stress corrosion cracking in connection with a corrosive environment again. So, serious defects, such as a liquid spill, might be caused.

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述従来の技術の問題点を解決し、耐応力腐食割れ性などの耐食性に優れ、かつ、強度、耐力、成形加工性および半田付け性に優れた安価な熱交換器用銅基合金およびその製造方法を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決するため鋭意研究したところ、従来の黄銅材に含まれるZn成分を規制すると共に、Ni、SnおよびPを規制した割合で適量添加し、さらにBを適量添加することにより、黄銅の耐食性、特に耐応力腐食割れ性を大幅に改善し、併せて強度や耐力、成形加工性などの特性を向上させ得ることを見出し、本発明を達成することができた。

【0008】

すなわち、本発明は第一に、重量%において、Zn: 8~25%、Ni: 0.1~1.5%、Sn: 0.1~1.2%、P: 0.001~0.10%、B: 0.001~0.06%であり、かつ上記Niの重量%とSnの重量%との合計が0.4~2.5重量%、およびNi/Pの重量百分率の比率が5~50の範囲で

[0006]

[PROBLEM ADDRESSED]

This invention aims at providing the cheap copper-based alloy for heat exchangers which solved the problem of an above-mentioned PRIOR ART, and was excellent in corrosion resistance, such as stress corrosion cracking resistance, and was excellent in strength, a resistance, forming process property, and soldering property, and its manufacturing method.

[0007]

[SOLUTION OF THE INVENTION]

In order to solve an above subject, these inventors study earnestly. As a result, while regulating Zn component contained in the conventional brass material, suitable amount addition is carried out at a ratio which regulated Ni, Sn, and P.

Furthermore by carrying out suitable amount addition of the B, the corrosion resistance of brass, especially stress corrosion cracking resistance are improved sharply.

Moreover, it finds out obtaining improve characteristics, such as strength, and a resistance, forming process property, etc. And, this invention was able to be attained.

[0008]

That is, firstly, this invention makes Zn: 8 - 25%, Ni: 0.1 - 1.5 %, Sn: 0.1 - 1.2%, P: 0.001 - 0.10%, B: 0.001 - 0.06% by weight%.

And the total of weight% of above Ni and weight% of Sn is 0.4-2.5 weight%. And, the ranges of the ratio of the weight percent of Ni/P are 5-50.

The remainder consists of Cu and irreversible impurities. The copper-based alloy for heat exchangers characterized by above is provided.

あり、残部がCuおよび不可避免の不純物からなる熱交換器用銅基合金を提供するものである。

【0009】

また、上記熱交換器用銅基合金は、結晶粒度が 0.005 ~ 0.030mm の合金として得ることが可能であり、この条件が満たされるときは熱交換器用銅基合金としてさらに好ましいものとなる。また、引張強さが 35kgf/mm² 以上の合金として得ることが可能である。さらにまた、エリクセン値が 10mm 以上の合金として得ることが可能である。

【0010】

本発明は第二に、重量%において、Zn: 8~25%、Ni: 0.1 ~ 1.5 %、Sn: 0.1 ~ 1.2%、P: 0.001~0.10%、B: 0.001 ~ 0.06%であり、かつ上記Niの重量%とSnの重量%との合計が 0.4 ~ 2.5 重量%、および Ni/P の重量百分率の比率が 5 ~ 50 の範囲であり、残部がCuおよび不可避免の不純物からなる合金材料を再結晶化し、この再結晶の最終焼鈍後、1 ~ 15% の板厚減少率で冷間圧延し、100 ~ 400℃ の温度で 5 ~ 600 秒間低温焼鈍を行うことを特徴とする熱交換器用銅基合金の製造法を提供するものである。

【0011】**【作用】****[0009]**

Moreover, the copper-based alloy for above heat exchangers can be obtained as an alloy whose crystal grain size is 0.005-0.030 mm. And, when this condition is filled, it will be further preferable as a copper-based alloy for heat exchangers.

Moreover, it can obtain as an alloy whose tensile strength is more than 35kgf/mm².

Furthermore it can obtain again as an alloy whose Ericksen value is 10 mm or more.

[0010]

This invention makes Zn: 8 - 25%, Ni: 0.1 - 1.5 %, Sn: 0.1 - 1.2%, P: 0.001 - 0.10%, B: 0.001 - 0.06% by weight% secondarily.

And, the total of weight% of above Ni and weight% of Sn is 0.4-2.5 weight%. And the ranges of the ratio of the weight percent of Ni/P are 5-50.

The recrystallization of the alloy material which the remainder consists from Cu and irreversible impurities is carried out. It cold-rolls by 1-15% of the thickness percentage reduction after the last anneal of this recrystallization.

The low annealing for 5-600 seconds is performed at 100 - 400 degree C temperature.

The manufacturing method of the copper-based alloy for heat exchangers characterized by the above-mentioned is provided.

[0011]**[EFFECT]**

本発明の合金成分の限定理由および作用を以下に説明する。

【0012】

Znは、強度、成形加工性および半田付け部の耐熱密着性を向上させる効果を有しており、これらの効果は、重量%においてZn含有量が8%未満では充分でなく、25%を超えるとNi、Sn、P存在下であっても脱亜鉛腐食や応力腐食割れを起こしやすくなってしまふ。(また、Ni、Sn、Pの存在下でZn含有量が25%を超えると熱間圧延時にサイド割れを生じやすくなる。)そのため、本発明におけるZnの含有量は8~25重量%の範囲とした。

【0013】

Niは、強度、耐力、耐熱性および耐応力腐食割れ性を向上させる効果を有しており、これらの効果は、重量%においてNi含有量が0.1%未満では充分でなく、1.5%を超えると加工性が悪くなってしまふ。そのため、本発明におけるNiの含有量は0.1~1.5重量%の範囲とした。

【0014】

Snは、強度、耐脱亜鉛腐食性および耐応力腐食割れ性を向上させる効果を有しており、これらの効果は、重量%においてSn含有量が0.1%未満では充分でなく、1.2%を超えると熱間加工性が悪化してしまふ。そのため、本発明におけるSnの含有量は0.1~1.2重量%の範囲とした。

The limit theorem means of the alloy content of this invention and an effect are explained below.

[0012]

Zn has the effect which improves strength, forming process property, and heat resistance adhesion of a soldering part.

By weight%, these effects are not enough, if Zn content is 8 % less. When exceeding 25%, even when it is Ni, Sn, and P presence, it becomes easy to generate a dezincification and the stress corrosion cracking.

(Again, when Zn content exceeds 25% in presence of Ni, Sn, and P, it becomes easy to produce a side crack at the time of a hot rolling)

Therefore, the content of Zn in this invention was made into the range of 8 - 25 weight%.

[0013]

Ni has the effect which improves strength, a resistance, heat resistance, and stress corrosion cracking resistance.

By weight%, these effects are not enough, if Ni content is 0.1 % less. Workability will become bad when exceeding 1.5%.

Therefore, the content of Ni in this invention was made into the range of 0.1-1.5 weight%.

[0014]

Sn has the effect which improves strength, dezincification-resistant property, and stress corrosion cracking resistance.

By weight%, these effects are not enough, if Sn content is 0.1 % less. When exceeding 1.2%, hot working property will aggravate.

Therefore, the content of Sn in this invention was made into the range of 0.1-1.2 weight%.

【0015】

また、上記NiとSnとの共添により、劣化したL.L.C. (実際に自動車に使用して劣化したL.L.C. を回収したもので、防錆剤が減少していると共に、溶出金属の量が顕著である) 中での耐応力腐食割れ性を向上させる効果を示すようになるが、この効果は、重量%においてNiとSnとの合計量が0.4%未満では充分でなく、2.5%を超えると熱間および冷間加工性が悪くなってしまう。そのため、本発明においてはNiの含有量とSnの含有量との合計を0.4～2.5重量%の範囲とした。

【0016】

Pは、溶解鑄造性、耐脱亜鉛腐食性および耐力を向上させる効果を有しており、これらの効果は、重量%においてP含有量が0.001%未満では充分でなく、0.10%を超えると応力腐食割れを起こしやすくなり、また、熱間加工性も低下する。そのため、本発明におけるPの含有量は0.001～0.10重量%の範囲とした。

【0017】

また、上記NiとPとの共添により、Ni-P系化合物が形成され、強度、耐力、耐熱性および耐応力腐食割れ性が向上する他、再結晶化時における結晶粒の微細化に寄与するようになるが、これらの効果を最も有効に引き出すことができるNi/Pの重量百分率の比率は5～50

【0015】

Moreover, by coaddition with above Ni and Sn, the effect which improves stress corrosion cracking resistance in the inside of deteriorated L.L.C. (the quantity of an elution metal is remarkable while it is that which collected deteriorated L.L.C. which actually used it for the motor vehicle and a rust preventive agent is reducing) comes to be shown.

However, by weight%, this effect is not enough, if the total amount of Ni and Sn is 0.4 % less. When exceeding 2.5%, a hot and cooling workability will consist bad.

Therefore, the total of the content of Ni and the content of Sn was made into the range of 0.4-2.5 weight% in this invention.

【0016】

P has the effect which improves the melt fluidity, dezincification-resistant property, and a resistance. And, by weight%, these effects are not enough, if P content is 0.001 % less. When exceeding 0.10%, it becomes easy to generate the stress corrosion cracking.

Moreover, hot working property also reduces.

Therefore, the content of P in this invention was made into the range of 0.001-0.10 weight%.

【0017】

Moreover, Ni-P group compound is formed by coaddition with above Ni and P. In addition that strength, a resistance, heat resistance, and stress corrosion cracking resistance are improved, it comes to contribute to the miniaturization of the crystal grain at the time of a recrystallization.

However, it is confirmed that the ranges of the ratio of the weight percent of Ni/P which can pull out these effects most effectively are 5-50.

の範囲であることが確認されている。

【0018】

Ni、SnおよびP含有量とZn含有量との間には密接な関係があり、Zn含有量が低下すると、脱亜鉛腐食や応力腐食割れの感受性は低下するが、強度不足になるためNi、SnおよびP含有量を多くしなければならぬ。しかしながら、Ni、SnおよびP含有量を多くすると、 casting時の湯流れ性の低下、熱間および冷間加工時の変形抵抗の増大や変形能の低下、または熱処理時の被膜形成等が起るため、製造上不利となってしまう。したがって、Ni、SnおよびP量が最も少なく (Ni: 0.1~1.5重量%、Sn: 0.1~1.2重量%およびP: 0.001~0.10重量%、かつNiとSnとの重量%の合計が0.4~2.5重量%、およびNiの重量%に対するPの重量%の比率が5~50の範囲)、かつ特性を満足するZn量(8~25重量%)が最適含有量なのである。

【0019】

Bは、少量添加することにより、溶湯の脱酸効果、再結晶時の結晶粒微細化に寄与するだけでなく、劣化L.L.C.中における耐応力腐食割れ性を大きく向上させる効果を有しており、この効果は、重量%において0.001%未満では充分でなく、0.06%を超えると熱間および冷間加工性が低下し、かつ経済的に不利となる。そのため、本発

[0018]

There is a relationship between Ni, Sn and P content, and Zn content closely.

When Zn content reduces, the sensitivity of a dezincification or the stress corrosion cracking will reduce.

However, since it becomes a strength insufficiency, Ni, Sn, and P content must be made many.

However, when increasing Ni, Sn, and P content, a reduction of the fluidity property at the time of casting, increase of the deformation resistance at the time of a hot and cold space processing, a reduction of a deformability or the film formation at the time of heat processing, etc. occurs. For this reason, it will be disadvantageous on production.

Therefore, the amount (25 weight% of 8-) of Zn whose Ni, Sn, and P quantity are the fewest (Ni:0.1-1.5 weight%, Sn:0.1-1.2 weight%, and P:0.001-0.10 weight%, and the total of weight% of Ni and Sn is 0.4-2.5 weight%, and the ranges of the ratio of weight% of P with respect to weight% of Ni are 5-50.), and which made characteristics satisfy is a most suitable content.

[0019]

B contributes to the deoxidation effect of a molten metal, and the grain refining at the time of recrystallization, by carrying out small amount addition. Furthermore, it has the effect which improves greatly stress corrosion cracking resistance in degraded L.L.C.. By weight%, this effect is not enough, if it is 0.001% less. When exceeding 0.06%, hot and cold space workability will reduce, and it will become disadvantageous economically.

Therefore, the content of B in this invention was made into the range of 0.001-0.06 weight%.

明におけるBの含有量は 0.001
~0.06 重量%の範囲とした。

【0020】

結晶粒度は、細かい程強度および耐応力腐食割れ性が向上するが、逆に深絞り、張出し成形加工性が低下してしまうため 0.005mm 以上が望ましい。しかしながら、結晶粒度が 0.030mm を超えると強度および耐応力腐食割れ性が著しく低下し、成形加工後の肌荒れが起こりやすくなってしまう。そのため、本発明における結晶粒度は 0.005~ 0.030mm の範囲とした。

【0021】

ラジエータのタンク、プレート、フィンの薄肉化に対応するためには、引張強さ 35kgf/mm² 以上、エリクセン値 10mm 以上であることが必要であり、近時の軽量化の要求に対しては、引張強さ 36kgf/mm² 以上、エリクセン値 11mm 以上であることが好ましい。また、ラジエータの軽量化を達成するためには、強度と成形加工性が共に良くなるようにする必要がある。なお、前述した耐食性の向上は、薄肉化を可能とするものである。

【0022】

上述のような成分組成に調整した本発明の銅基合金は、Ni-P 化合物の形成、固溶Niおよび固溶Snの効果によって結晶粒界におけるZnおよび不純物の偏析を抑制することにより、耐応力腐食割れ性の大幅な向上

[0020]

Strength and its stress corrosion cracking resistance improve so that a crystal grain size is fine.

However, in order that a deep drawing and overhang forming process property may reduce conversely, 0.005 mm or more is preferable. However, when a crystal grain size exceeds 0.030 mm, strength and stress corrosion cracking resistance will reduce remarkably.

The rough skin after a forming process becomes easy to occur.

Therefore, the crystal grain size in this invention was made into the range of 0.005-0.030 mm.

[0021]

In order to correspond to thinning of the tank, the plate and the fin of a radiator, it is necessary for tensile strength to be more than 35kgf/mm², and for an Ericksen value to be 10 mm or more.

To the requirement of present weight reduction, it is as follows.

It is preferable that tensile strength is more than 36kgf/mm², and an Ericksen value is 11 mm or more.

Moreover, in order to attain the weight reduction of a radiator, both of strength and forming process property need to be made to become better.

In addition, an improvement of corrosion resistance mentioned above enables thinning.

[0022]

The copper-based alloy of this invention adjusted to the above component compositions is attempting the large improvement in stress corrosion cracking resistance by suppressing segregation of Zn and the impurities in a grain boundary according to the effect of a formation of Ni-P compound, solution Ni, and solution Sn.

Therefore, it can make as the material which

を図っている。そのため、近時のラジエータのタンク、プレート、フィンに要求される諸特性を具備した材料とすることができる。また、上記諸特性は、鋳片から熱間圧延工程と冷間圧延工程を経て所望の板厚にまで加工する際の製造条件を適切にコントロールすることにより、有利に発現させることができる。以下に本発明の銅基合金の製造法の詳細を説明する。

【0023】

まず、重量%において、Zn: 8 ~ 25%、Ni: 0.1 ~ 1.5 %、Sn: 0.1 ~ 1.2%、P: 0.001 ~ 0.10%、B: 0.001 ~ 0.06% であり、かつ上記Niの重量%とSnの重量%との合計が 0.4 ~ 2.5 重量%、およびNi/Pの重量百分率の比率が 5 ~ 50 の範囲であり、残部がCuおよび不可避的不純物からなる合金材料を、溶解鑄造して鋳片（鋳塊）を作製する。なお、この溶解鑄造は不活性ガス雰囲気中で行うことが望ましい。次いで、この鋳片を熱間圧延して熱圧板を作製し、脱スケールを行う。

【0024】

次に、冷間圧延によって所要の板厚減少を行った後、中間焼鈍を行い再結晶を得る。なお、この中間焼鈍における焼鈍温度は、400℃未満の温度では十分な焼鈍が行われず、最終特性における耐応力腐食割れ性が低くなってしまい、650℃を超える温度では短時間で結晶粒径が粗大化し、最終焼鈍後の特性が劣

comprised the various characteristics required of the tank of a present radiator, a plate, and a fin.

Moreover, above various characteristics can be made to express advantageously by controlling adequately the production conditions at the time of processing from a cast piece even to a desired thickness through a hot rolling process and a cold rolling process.

The detail of the manufacturing method of the copper-based alloy of this invention is explained below.

[0023]

First, by weight%, it makes as Zn: 8 - 25%, Ni: 0.1 - 1.5 %, Sn: 0.1 - 1.2%, P: 0.001 - 0.10%, B: 0.001 - 0.06%.

And, the total of weight% of above Ni and weight% of Sn is 0.4-2.5 weight%. And the ranges of the ratio of the weight percent of Ni/P are 5-50.

Melt casting of the alloy material which the remainder consists from Cu and irreversible impurities is carried out, and a cast piece (cast) is produced.

In addition, it is preferable to perform this melt casting in inert gas atmosphere.

Subsequently, the hot rolling of this cast piece is carried out, and a hot pressure board is produced.

A descaling is performed.

[0024]

Next, after cold rolling performs required thickness reduction, an intermediate annealing is performed and recrystallization is obtained.

In addition, about the annealing temperature in this intermediate annealing, sufficient anneal at the temperature of less than 400 degree C is not performed. And, the stress corrosion cracking resistance in the last characteristics consists low. Since the diameter of a crystal grain makes it big and rough in a short time at the temperature exceeding 650 degree C and

化してしまうため、400～650℃が好ましい。また、該温度範囲での焼鈍時間は、10分未満では十分に歪みを取り除くことが難しいことから後の冷間圧延工程が困難になり、600分を超えると結晶粒が粗大化する上、経済性を悪化させるため、10～600分間の範囲が好ましい。

【0025】

中間焼鈍後、得られた再結晶物を、20～70%の板厚減少率で最終板厚まで冷間圧延を行う。これは、板厚減少率が20%未満では加工によって付与される残留内部応力が小さすぎて、後の再結晶の最終焼鈍工程後の最終特性における強度および硬度が充分に向上しなくなり、70%を超えると圧延の集合組織の発達により、機械的性質に方向性（異方性）を有してしまい、これによって成形性を低下させると共に残留内部応力が大きくなるため、後の再結晶の最終焼鈍工程において十分な処理を行うことができず、耐応力腐食割れ性を低下させてしまうためである。

【0026】

次いで、冷間圧延後の再結晶を、400～700℃の温度で1～300分間焼鈍を行う。上記焼鈍温度は、400℃未満では十分な焼鈍を行うことができず、特性、耐応力腐食割れ性および成形性が低下し、700℃を超える温度では、所望の結晶粒径が得られず（結晶粒径が大きくなる）、強

the characteristics after the last anneal deteriorate, 400-650 degree C is preferable. Moreover, about the anneal time in this temperature range, if it is less than 10 minutes, it is hard to remove a distortion sufficiently. From these, since economical efficiency is worsened when a latter cold rolling process becomes difficult, and exceeds 600 minutes and a crystal grain will make it big and rough, the range for 10-600 minutes is preferable.

【0025】

Thing [recrystallization] obtained is cold-rolled to the last thickness by 20-70% of the thickness percentage reduction after an intermediate annealing.

This is as follows. If a thickness percentage reduction is 20 % less, the residual internal stress provided by the processing is too small, and strength and the hardness in the last characteristics after the last anneal process of recrystallization of back stop improving sufficiently.

When exceeding 70%, by the growth of the texture of a rolling, it has orientation/polarity (anisotropy) in a mechanical capability. While making moldability reduce by this, a residual internal stress becomes large. For this reason, sufficient process cannot be performed in the last anneal process of recrystallization of back. Stress corrosion cracking resistance will be made to reduce. it is because of the above-mentioned.

【0026】

Subsequently, the anneal during 1-3 00 minutes is performed the recrystallization after cold rolling at the temperature of 400-700 degree C. If it is less than 400 degree C, about an above annealing temperature, sufficient anneal cannot be performed but characteristics, stress corrosion cracking resistance, and moldability reduce.

The diameter of a desired crystal grain is not obtained at the temperature exceeding 700 degree C (the diameter of a crystal grain

度、耐力、硬度および耐応力腐食割れ性が低下してしまうため、400～700℃の範囲が好ましい。また、この温度範囲における焼鈍時間は、1分未満では十分な焼鈍を行うことができず、前工程である冷間圧延工程において生じた内部応力をかなり残留した状態となり、成形加工性、耐応力腐食割れ性が低下してしまい、300分を超えるような長時間では経済性を損なってしまうため、1～300分の範囲が好ましい。

【0027】

次に、上記再結晶焼鈍後に得られた合金の薄板を、さらに1～15%、より好ましくは3～10%の板厚減少率で冷間圧延し、その後100～400℃の温度で5～600秒間低温焼鈍を行う。これは、強度、耐応力腐食割れ性およびかしめ性（耐力）を向上させるために行われるものであって、特にかしめ性は、ある形状の成形に対する材料の適応能力の比較概念の一つであり、耐力値に大きく依存する特性である。そのため、冷間圧延における板厚減少率は、1%未満では板厚の制御が困難である上、特性の向上が期待できず、15%を超えると残留内部応力が大きくなり、その後の低温焼鈍を行っても特性は向上せず、逆に耐応力腐食割れ性を低下させてしまうため、1～15%の範囲とした。

【0028】

consists large), strength, a resistance, hardness, and stress corrosion cracking resistance will reduce. For this reason, the range of 400-700 degree C is preferable.

Moreover, about the anneal time in this temperature range, if it is less than 1 minute, sufficient anneal cannot be performed. And, it becomes the state where the internal stress produced in the cold rolling process which is a previous process was remained considerably.

Forming process property and stress corrosion cracking resistance will reduce, and economical efficiency will be impaired in the long time which exceeds 300 minutes. For this reason, the range for 1-300 minutes is preferable.

[0027]

Next, the thin plate of the alloy obtained after the anneal of above-mentioned recrystallization is cold-rolled by moreover 1-15%, more preferable 3-10%, of the thickness percentage reduction.

After that, the low annealing for 5-600 seconds is performed at 100-400 degree C temperature.

This is performed in order to improve strength, stress corrosion cracking resistance, and caulking property (resistance), comprised such that in particular caulking property is one of the comparison concept of the adaptive capability of the material with respect to a moulding of a certain shape.

It is the characteristics for which it depends on resistance value greatly.

Therefore, if the thickness percentage reduction in cold rolling is a less than 1%, the control of a thickness is difficult and cannot expect the improvement in characteristics. When exceeding 15%, a residual internal stress will consist large. Even when it performs a subsequent low annealing, characteristics will not improve but will make stress corrosion cracking resistance reduce conversely. For this reason, it made 1-15% of the range.

[0028]

一方、低温焼鈍における焼鈍温度は、100℃未満では十分な回復が行われず、上記冷間圧延で生じた内部応力がかなり残留し、耐応力腐食割れ性および成形加工性が低下してしまい、400℃を超えると強度、耐力および硬度が低下してしまうため、100～400℃の範囲とした。また、該焼鈍温度における焼鈍時間は、5秒未満では十分な低温焼鈍の効果が現れず、600秒を超えると強度、耐力および硬度が低下する上、経済的な面からも好ましくないため、5～600秒の範囲とした。

【0029】

以上詳述したような加工および熱処理、特に最終の再結晶焼鈍後の冷間圧延および低温焼鈍を行うことにより、Ni-P系化合物が結晶粒界および結晶粒内に均一かつ微細に分散した組織を有する銅基合金の薄板が得られるようになる。また、この銅基合金は、強度、かしめ性（耐力）、深絞り性（エリクセン値）、耐応力腐食割れ性に優れているため、自動車用ラジエータ（軽量化や高信頼化などが可能である）をはじめ、各種工業用または家庭用の熱交換器の構成材料として極めて好適なものである。また、電気、電子部品用材料としても十分使用可能である。

【0030】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。しかし本発明の範囲は、以下の実施例に

On the other hand, if the annealing temperature in a low annealing is less than 100 degree C, sufficient recovery is not performed but the internal stress produced with above cold rolling remains considerably.

Stress corrosion cracking resistance and forming process property reduce. When exceeding 400 degree C, strength, a resistance, and hardness will reduce. For this reason, it made the range of 100-400 degree C.

Moreover, if the anneal time in this annealing temperature is less than 5 seconds, the effect of sufficient low annealing does not appear. When exceeding 600 seconds, strength, a resistance, and hardness will reduce. It is not preferable from a surface economical moreover. For this reason, it made the range for 5-600 seconds.

[0029]

By performing the processing and heat processing especially the cold rolling after the last recrystallization anneal and the low annealing which were explained in full detail above, the thin plate of the copper-based alloy which has the structure which Ni-P group compound dispersed uniformly and minutely in the grain boundary and the crystal grain comes to be obtained.

Moreover, this copper-based alloy is excellent in strength, caulking property (resistance), a deep drawability (Ericksen value), and stress corrosion cracking resistance. For this reason, it is very suitable as the construction material of the radiator for motor vehicles (weight reduction, a reliability increase, etc. are made), and the heat exchanger of the object for various industry, or home use.

Moreover, sufficient use can be carried out also as an electrical, electronic components material.

[0030]

Hereafter, an Example explains this invention further in detail.

However the range of this invention is not

より制限されるものではない。 limited by the following Examples.

【0031】

[0031]

【実施例】

表1にその化学成分値(重量%)を示す合金材料(試料 No. 1~19: No. 1~6は本発明の合金の材料、No. 7~17は比較合金の材料、No. 18~19は従来の合金の材料)を高周波溶解炉を用いて溶製し、40mm×40mm×140mmの鋳塊に鑄造した。なお、上記溶製は、溶解鑄造雰囲気完全に不活性ガスでシールドして行った。

【Example】

The melting of alloy material which shows the chemical composition value (weight%) to Table 1 (Sample No. 1 - 19: No. 1 - 6 is the material of the alloy of this invention. No. 7 - 17 is the material of a comparison alloy. No. 18 - 19 is the material of the conventional alloy.) is carried out using a high-frequency smelting furnace.

40 mm * 40 mm * 140 mm It cast to the cast.

In addition, the above melting shielded the melt casting atmosphere by the inert gas completely, and performed it.

【0032】

[0032]

【表1】

[Table 1]

試料 No	銅基合金の化学成分値 (wt%)						Ni/P 比	引張強さ (kgf/mm ²)	伸び (%)	エリク セン値 (mm)	ア ニ ア 割 れ 発 生 時 間 (hr)	劣化L.L.C. 中での割れ 発生状態		備 考
	Zn	Ni	Sn	P	B	Ni+ Sn						300hr	800hr	
1	10.2	1.14	1.00	0.04	0.006	2.14	28.5	37.7	38.1	14.1	72	○	○	結晶粒径0.025mm
2	13.5	1.01	1.12	0.05	0.014	2.13	20.2	37.4	37.2	13.8	72	○	○	結晶粒径0.025mm
3	14.8	0.75	0.84	0.05	0.005	1.59	15.0	36.4	39.5	14.0	72	○	○	結晶粒径0.025mm
4	16.2	1.01	0.81	0.05	0.004	1.82	20.2	37.0	38.4	13.5	72	○	○	結晶粒径0.025mm
5	17.2	0.90	0.82	0.04	0.035	1.72	22.5	37.4	37.7	13.8	72	○	○	結晶粒径0.025mm
6	20.1	0.88	0.80	0.04	0.007	1.68	22.0	38.1	37.2	14.0	72	○	○	結晶粒径0.025mm
7	3.4	1.01	0.88	0.04	0.034	1.89	25.3	33.4	31.0	11.8	72以上	○	○	結晶粒径0.025mm
8	27.2	0.93	0.91	0.04	0.004	1.84	23.3	—	—	—	—	—	—	熱間圧延時に割れ発生
9	19.0	0.98	0.98	0.04	—	1.96	24.5	33.9	36.4	12.1	36	○	△	結晶粒径0.025mm
10	18.6	0.90	0.96	0.04	<0.001	1.86	22.5	32.1	38.4	12.5	36	○	△	結晶粒径0.025mm
11	18.9	0.81	0.91	0.03	0.121	1.72	27.0	—	—	—	—	—	—	熱間圧延時に割れ発生
12	15.4	1.03	—	0.05	0.025	1.03	20.6	34.0	30.2	13.8	24	○	△	結晶粒径0.025mm
13	16.4	—	1.01	0.04	0.014	1.01	—	33.2	32.4	13.1	24	○	△	結晶粒径0.025mm
14	15.5	0.21	0.15	0.05	0.013	0.36	4.2	30.4	32.8	12.9	24	○	△	結晶粒径0.025mm
15	16.8	1.40	1.12	0.04	0.023	2.52	35.5	—	—	—	—	—	—	熱間圧延時に割れ発生
16	17.9	1.38	0.70	0.02	0.033	2.08	69.0	32.7	37.5	12.1	24	○	△	結晶粒径0.025mm
17	15.3	0.94	0.89	0.05	0.021	1.83	18.8	34.7	32.2	12.5	24	○	△	結晶粒径0.060mm
18	14.5	—	—	—	0.022	—	—	30.8	38.2	13.5	24以下	△	×	結晶粒径0.025mm
19	20.3	—	—	—	0.003	—	—	33.2	47.5	13.1	10以下	△	×	結晶粒径0.025mm

次いで、各鑄塊を面削した後 40mm×40mm×15mm の大きさに切断し、この鑄片を 810℃で熱間圧延して厚さ 5mm の熱延板を得、得られた熱延板を 1.5mm まで冷延し、500 ~ 550 °C の温度で焼鈍した。焼鈍後、これを水で急冷し、さらに酸洗した後厚さ 0.55mm まで冷延し、400 ~ 600 °C の温度で結晶粒径が 0.025mm になるように焼鈍した。但し、No.17 の試料は 650℃で焼鈍し、結晶粒径を 0.060mm とした。なお、結晶粒度は JIS H 0501 を参考に求めた。

【0033】

次に、これらの試料を 0.51mm まで冷間圧延し（加工率 7.3%）、100 ~ 400℃で 100 ~ 600 秒間低温焼鈍を行った（No.17 の試料は、0.060mm の結晶粒径、それ以外の試料の結晶粒径は 0.025mm となるようにした）。低温焼鈍後、得られた板材を酸洗し、バフ研磨して表面粗さを R max 1.5 μ m 以下に調整した。なお、ここで得られた各試料の引張強さ、伸び、エリクセン値および耐応力腐食割れ性を調べ、その結果を表 1 に併記した。

【0034】

引張強さ、伸びおよびエリクセン値の測定は、それぞれ JIS Z 2241、および JIS Z 2247 (A 法)

Subsequently, after chamfering each cast, it cuts in magnitude of 40 mm * 40 mm * 15 mm. The hot rolling of this cast piece is carried out at 810 degree C, and a hot-rolled board with a thickness of 5 mm is obtained. The cold-rolled of the obtained hot-rolled board is carried out to 1.5 mm.

The anneal was carried out at the temperature of 500-550 degree C. Rapid cooling of this is carried out with water after an anneal, and after pickling further, a cold-rolled is carried out to 0.55 mm in thickness.

The anneal was carried out so that the diameter of a crystal grain might be set to 0.025 mm at the temperature of 400-600 degree C. However, the anneal of the sample of No.17 is carried out at 650 degree C.

The diameter of a crystal grain was set to 0.060 mm.

In addition, a crystal grain size refers to JIS and H0501, and it required.

[0033]

Next, these samples are cold-rolled to 0.51 mm (working ratio 7.3%). The low annealing for 100-600 seconds was performed at 100- 400 degree C (the sample of No.17 is a 0.060 mm diameter of a crystal grain, and the diameter of a crystal grain of the sample of other than that was made to be set to 0.025 mm).

The obtained plate is pickled after a low annealing. The buffing was carried out and the surface roughness was adjusted to less than Rmax1.5 micrometre.

In addition, the tensile strength, the elongation, the Ericksen value and the stress corrosion cracking resistance of each sample obtained here were investigated, and the result was written together to Table 1.

[0034]

The measurement of the tensile strength, elongation, and an Ericksen value was respectively performed according to JIS Z 2241

に従って行った。耐応力腐食割れ性については、市販のアンモニア水 (25~28%) を純水で薄め、約 13% とした液をデシケータ底部に入れ、次いで中央部の応力が 10kgf/mm^2 になるようにアーチ状に曲げた試験片をその保持具と共にデシケータ内に置き、常温下で保持し、各所定時間経過毎に、これらの試験片をデシケータ内より取り出し、十分に水洗を行った後、実体顕微鏡で試験片表面を 40 倍に拡大して観察し、割れ発生時間を測定した。

【0035】

また、耐応力腐食割れ性の評価として、実際に自動車に使用して回収した劣化 L. L. C. (ロングライフクーラント液) の中にアーチ状に曲げた試験片を浸漬し、70~90℃に保持して 300 時間経過後および 800 時間経過後に、これらの試験片を取り出し、十分に水洗を行った後、実体顕微鏡で試験片表面を 40 倍に拡大して割れ発生の有無を検査し、その結果を表 1 に併記した。なお、表 1 における丸印は、表面変色のみで割れが発生していなかったもの、三角印は、割れは発生していないが腐食が顕著であったもの、バツ印は、割れが発生していたものを示す。

【0036】

上記劣化 L. L. C. を用いた耐応力腐食割れ性の評価方法は、自動車用ラジエータの構成材料としての特性を判断する上

and JIS Z 2247 (A method).

About stress corrosion cracking resistance, commercially available aqueous ammonia (25-28%) is thinned with a pure water. The liquid made into about 13% is put into a desiccator bottom part. Subsequently the test piece bent in the shape of an arch so that the stress of a center section might consist 10kgf/mm^2 is put into a desiccator with the holder, and it maintains at normal temperature.

These test pieces are everywhere taken out from the inside of a desiccator for every passage during scheduled time. After washing in water sufficiently, the test piece surface is enlarged by 40 times by the stereoscopic microscope, and is observed. The crack occurrence time was measured.

【0035】

Moreover, the test piece bent in the shape of an arch is immersed into degraded L.L.C.. (long life coolant liquid) which was actually used for the motor vehicle and was collected as evaluation of stress corrosion cracking resistance.

It maintains at 70-90 degree C, and these test pieces are taken out after 300 hour passage and 800 hour passage.

After washing in water sufficiently, the test piece surface is enlarged by 40 times by the stereoscopic microscope, and existence of crack occurrence is inspected.

The result was written together to Table 1.

In addition, the balloon in Table 1 shows that which the crack was not occurring only by the surface colour change. The triangle mark shows the thing has the remarkable corrosion without the crack. The cross mark shows that which the crack was occurring.

【0036】

The evaluation method of the stress corrosion cracking resistance which used above degraded L.L.C.. is an effective very reliable method, when judging the characteristics as a construction material of the radiator for motor

で極めて信頼性の高い有効な方法である。 vehicles.

[0037]

表1の結果より、以下のことが判明した。本発明の好ましい態様である試料 No.1~No.6 の合金は、引張強さ、伸び、エリクセン値、加工性および半田付け性に優れ、かつ耐応力腐食割れ性が良好であり (L. L. C. と接触する内部環境に対する耐応力腐食割れ性も良好)、しかも高価な金属の多量使用がなく安価である。そのため、自動車用ラジエータをはじめ、あらゆる熱交換器の構成材料として非常に優れた合金であることが分る。

[0038]

これに対し、Znが本発明で規定する量より少ない試料 No.7 の試料は、強度が低い上、高価なCu含有量が多く原料費が高騰してしまうため、工業材料として不適当であることが分かる。逆に、Ni、Sn、P、Bは本発明で規定する量であるが、Znが本発明で規定する量よりも多い試料 No.8 の試料は、熱間圧延の途中で割れが発生してしまい製造することができなかった。

[0039]

Bを含まない試料 No.9 の試料、およびBが本発明で規定する量よりも少ない試料 No.10 の試料は、強度が低く耐応力腐食割れ性に劣っている。また、Bが本発明で規定する量よりも多い

[0037]

The following things became clear from the result of Table 1.

The alloy of sample No.1-No.6 which are the preferable aspect of this invention is excellent in the tensile strength, elongation, an Ericksen value, workability, and soldering property. And, stress corrosion cracking resistance is favourable (the stress corrosion cracking resistance with respect to the internal environment contacted with L.L.C. is also favourable). And an expensive metal is not used a large quantity, and it is cheap.

Therefore, it turns out that it is the alloy which was very excellent as the construction material of all heat exchangers, such as the radiator for motor vehicles,

[0038]

On the other hand, the sample of sample No.7 with Zn fewer than the quantity specified with this invention have low strength, and there are many expensive Cu contents and raw material expense will soar. For this reason, it turns out that it is unsuitable as industrial material.

Conversely, Ni, Sn, P, and B are quantity specified with this invention.

However, the sample of sample No.8 with more Zn than the quantity specified with this invention was not able to be manufactured, because of a crack occurring in the middle of a hot rolling.

[0039]

The sample of sample No.9 which do not contain B, and the sample of sample No.10 with B fewer than the quantity specified with this invention have low strength, and are inferior to stress corrosion cracking resistance.

Moreover, about the sample of sample No.11 with more B than the quantity specified with this

試料 No.11 の試料は、熱間圧延の途中で割れが発生した。さらに、Sn を含まない試料 No.12 の試料は、強度、伸びおよび耐応力腐食割れ性が低く、Ni を含まない試料 No.13 の試料もまた強度、伸びおよび耐応力腐食割れ性の面で劣っていることが分かる。一方、Zn、Ni、Sn、P および B の各成分が本発明で規定する量であるが、Ni + Sn 量が少なく、Ni の重量%に対する P の重量%の比率が本発明で規定する値より小さい試料 No.14 の試料は、強度、伸びおよび耐応力腐食割れ性が低いことが分かる。また、Ni + Sn 量が本発明で規定する量よりも多い試料 No.15 の試料は、熱間圧延の途中で割れが発生してしまい、製造することができなかった。

【0040】

Ni の重量%に対する P の重量%の比率が本発明で規定する値より高い試料 No.16 の試料は、強度が低く、耐応力腐食割れ性に劣っている。また、Zn、Ni、Sn、P、B の各成分および Ni + Sn 量、Ni / P 比がそれぞれ本発明で規定する量であっても、結晶粒径が大きい試料 No.17 の試料は、強度、伸び、耐応力腐食割れ性に劣っている。また、Ni、Sn および P を含まない従来の黄銅材に B を添加した試料 No.18 および 19 の試料は、強度の面でも、耐応力腐食割れ性の面でも劣っており、B の添加だけでは耐応力腐食割れ性の向上を図ることが

invention, the crack occurred in the middle of the hot rolling.

Furthermore, the sample of sample No.12 which do not contain Sn is low in strength, elongation, and stress corrosion cracking resistance. It turns out again that the sample of sample No.13 which do not contain Ni is also inferior in the viewpoint of strength, elongation, and stress corrosion cracking resistance.

On the other hand, each component of Zn, Ni, Sn, P, and B is the quantity specified with this invention.

However, it turns out that the sample of sample No.14 with the few amount of Ni+Sn and the ratio of weight% of P with respect to weight% of Ni smaller than the value specified with this invention is low in strength, elongation, and stress corrosion cracking resistance.

Moreover, about the sample of sample No.15 with more amounts of Ni+Sn than the quantity specified with this invention, the crack occurred in the middle of the hot rolling, therefore, it was not able to manufacture.

[0040]

The sample of sample No.16 with the ratio of weight% of P with respect to weight% of Ni higher than the value specified with this invention has low strength, and is inferior to stress corrosion cracking resistance.

Moreover, even when each component of Zn, Ni, Sn, P, and B and the amount of Ni+Sn, Ni / P ratio is the quantity respectively specified with this invention, the sample of sample No.17 with the large diameter of a crystal grain is inferior to strength, elongation, and stress corrosion cracking resistance.

Moreover, the sample of sample No.18 and 19 which added B to the conventional brass material which does not contain Ni, Sn, and P is inferior in the viewpoint of strength and also stress corrosion cracking resistance. It is hard to attempt the improvement in stress corrosion cracking resistance only by addition of B. It turns out that coaddition of Ni, Sn and P which

難しく、本発明で規定するNi、Sn、Pの共添が必要不可欠であることが分かる。 are specified with this invention is indispensable.

【0041】

[0041]

【発明の効果】

上述のように本発明に係る銅基合金は、熱交換器、特に自動車用ラジエーターの構成材料として強度、成形加工性および耐応力腐食割れ性（L. L. C. と接触する内環境に対する耐応力腐食割れ性を含む）に優れた特性を有するものであり、近時各分野で所望される熱交換器の軽量化、高信頼化、低コスト化に対して十分に対応できるものである。

[EFFECT OF THE INVENTION]

The copper-based alloy based on this invention has the characteristics which were excellent in strength, forming process property, and stress corrosion cracking resistance (L. the stress corrosion cracking resistance with respect to an environment is included while contacting with L.C.) as a construction material of a heat exchanger, especially the radiator for motor vehicles.

It can correspond sufficiently to the weight reduction, the reliability increase and the cost reduction of the heat exchanger for which it is recently requested in each field.
